

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-255519

(43)Date of publication of application : 11.09.2002

(51)Int.Cl.

C01B 31/02

(21)Application number : 2001-394105

(71)Applicant : TOYOTA CENTRAL RES & DEV  
LAB INC  
UNIV NAGOYA

(22)Date of filing : 26.12.2001

(72)Inventor : OKAMOTO ATSUSHITO  
SHINOHARA HISANORI  
KAWAKUBO TOMOHISA

(30)Priority

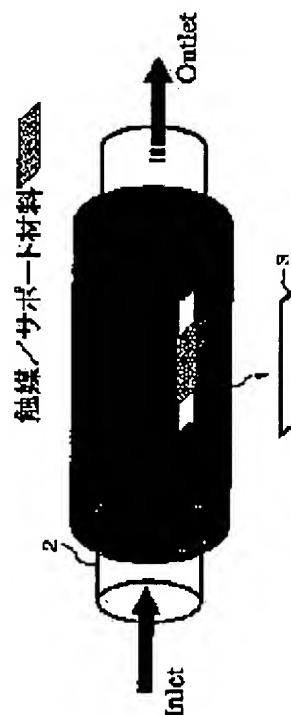
Priority number : 2000400198 Priority date : 28.12.2000 Priority country : JP

(54) PRODUCTION METHOD FOR MONOLAYER CARBON NANOTUBE AND REMOVAL METHOD OF ZEOLITE.

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve the problem such that a synthetic method for a nanotube such as a laser deposition method and an arc discharge method is unsuitable for mass synthesis and caused much impurities such as an amorphous carbon, or the like, and at the same time, to improve the problem such that the catalyst metal stability in a synthetic temperature, the structure control of the catalyst particles and the particle size control at heating are subjects to be improved in thermal cracking method.

SOLUTION: This invention provides a production method for a monolayer carbon nanotube which is characterized by gas phase-synthesizing the monolayer carbon nanotube by the thermal cracking of a hydrocarbon gas, by delivering the hydrocarbon gas together with a carrier gas onto a base substance which is obtained by dispersing and supporting catalyst particles to a heat resistant



porous support.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 06.05.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3743628

[Date of registration] 25.11.2005

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-255519

(P2002-255519A)

(43)公開日 平成14年9月11日(2002.9.11)

(51)IntCl.

C 0 1 B 31/02

識別記号

1 0 1

F I

C 0 1 B 31/02

特許コード(参考)

1 0 1 F 4 G 0 4 6

審査請求 未請求 請求項の数18 O L (全 10 頁)

(21)出願番号 特願2001-394105(P2001-394105)

(22)出願日 平成13年12月26日(2001.12.26)

(31)優先権主張番号 特願2000-400198(P2000-400198)

(32)優先日 平成12年12月28日(2000.12.28)

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000003609

株式会社豊田中央研究所

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1

(71)出願人 391012224

名古屋大学長

愛知県名古屋市千種区不老町(番地なし)

(72)発明者 岡本 篤人

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(74)代理人 100075258

弁理士 吉田 研二 (外2名)

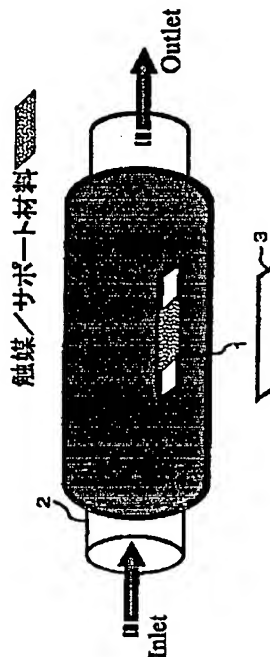
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 単層カーボンナノチューブの製造方法およびゼオライトの除去方法

(57)【要約】

【課題】 レーザ蒸着法およびアーク放電法などのカーボンナノチューブの合成法は、大量合成に不向きであること、アモルファスカーボン等の不純物が多いことなどの課題を有していた。一方、熱分解法では、合成温度における触媒金属の安定性、および触媒微粒子の構造制御、加熱時の粒径制御が課題であった。

【解決手段】 本発明は、耐熱性の多孔性担体に触媒微粒子を分散担持させた基体上に炭化水素ガスをキャリアガスとともに送り、炭化水素ガスの熱分解を利用して、単層カーボンナノチューブを気相合成することを特徴とする単層カーボンナノチューブの製造方法を提供する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 耐熱性の多孔性担体に触媒微粒子を分散担持させた基体上に炭化水素ガスをキャリアガスとともに送り、前記炭化水素ガスの熱分解を利用して、単層カーボンナノチューブを気相合成することを特徴とする単層カーボンナノチューブの製造方法。

【請求項2】 前記多孔性担体の細孔径が3nm以下であることを特徴とする請求項1に記載の単層カーボンナノチューブの製造方法。

【請求項3】 前記多孔性担体が、ゼオライト、シリカ多孔体、または少なくとも1つの細孔を有する酸化物中空殻構造体のいずれかであることを特徴とする請求項1に記載の単層カーボンナノチューブの製造方法。

【請求項4】 前記ゼオライトは耐熱性を有することを特徴とする請求項3に記載の単層カーボンナノチューブの製造方法。

【請求項5】 前記ゼオライトは、 $\text{SiO}_2$  および  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を含み、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  のモル比が5以上であることを特徴とする請求項4に記載の単層カーボンナノチューブの製造方法。

【請求項6】 前記ゼオライトは、 $\text{SiO}_2$  および  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を含み、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  のモル比が10以上であることを特徴とする請求項4に記載の単層カーボンナノチューブの製造方法。

【請求項7】 前記触媒微粒子が、前記多孔性担体の細孔表面に担持されていること、および/または、前記多孔性担体の細孔内に埋め込まれていることを特徴とする請求項1乃至6のいずれかに記載の単層カーボンナノチューブの製造方法。

【請求項8】 前記触媒微粒子と前記多孔性担体とを含む溶液を攪拌した後、熱処理することによって、前記触媒微粒子が、前記多孔性担体の細孔表面に担持されていること、および/または、前記多孔性担体の細孔内に埋め込まれていることを特徴とする請求項7に記載の単層カーボンナノチューブの製造方法。

【請求項9】 前記溶液は、超音波振動によって攪拌されることを特徴とする請求項8に記載の単層カーボンナノチューブの製造方法。

【請求項10】 前記触媒微粒子と前記多孔性担体とを超臨界流体中に含ませた後、熱処理することによって、前記触媒微粒子が、前記多孔性担体の細孔表面に担持されていること、および/または、前記多孔性担体の細孔内に埋め込まれていることを特徴とする請求項7に記載の単層カーボンナノチューブの製造方法。

【請求項11】 前記炭化水素ガスの熱分解による単層カーボンナノチューブの合成温度が、800℃以上であることを特徴とする請求項1乃至10のいずれかに記載の単層カーボンナノチューブの製造方法。

【請求項12】 前記多孔性担体は、前記触媒微粒子の含有量が0.1-20wt%の範囲内であることを特徴とする請求項1乃至11のいずれかに記載の単層カーボンナノチューブの製造方法。

【請求項13】 前記多孔性担体は、前記触媒微粒子の含有量が0.2-5wt%の範囲内であることを特徴とする請求項1乃至12のいずれかに記載の単層カーボンナノチューブの製造方法。

【請求項14】 前記単層カーボンナノチューブを製造する合成反応管の容積はV ml、前記キャリアガスおよび炭化水素ガスの流量はそれぞれ、 $x \times V$  ml/min、 $Y \times B$  ml/minであり、前記 $x$  min<sup>-1</sup>、 $y$  min<sup>-1</sup>の範囲が、 $1/100 \leq x \leq 1$ 、 $1/1000 \leq y \leq 1/5$ であることを特徴とする請求項1乃至13のいずれかに記載の単層カーボンナノチューブの製造方法。

【請求項15】 前記キャリアガスおよび前記炭化水素ガスの流量は、請求項14記載の範囲であり、前記炭化水素ガスおよびキャリアガスが前記基体上に送られて、熱分解される時間が約30分間であることを特徴とする請求項14に記載の単層カーボンナノチューブの製造方法。

【請求項16】 前記炭化水素ガスがアセチレンであることを特徴とする請求項1乃至15のいずれかに記載の単層カーボンナノチューブの製造方法。

【請求項17】 請求項1乃至16のいずれかの方法により製造された直径1.2nm以下の単層カーボンナノチューブ。

【請求項18】 カーボンナノチューブの気相合成に用いられる耐熱性多孔性担体の除去方法であって、前記カーボンナノチューブの気相合成後に、雰囲気圧を1 Torr、より望ましくは0.01 Torr以下、かつ熱処理温度を1400℃以上、より望ましくは2000℃以上にすることを特徴とするカーボンナノチューブ合成用耐熱性多孔性担体の除去方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、カーボンナノチューブの製造方法に関する。特に本発明は、単層のカーボンナノチューブを製造する方法およびゼオライトの除去方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】炭素原子が筒状に並び、直径がナノメートル単位の構造を有するカーボンナノチューブは、導電性、電子放出能、ガス吸蔵特性などに優れた炭素系高機能材料として非常に注目されている。カーボンナノチューブの製造方法としては、黒鉛等のアーク放電を用いるアーク放電法や、加熱した黒鉛にレーザを照射するレーザ蒸発法などがある。

【0003】また、触媒を用いて炭化水素ガスを熱分解することによりカーボンナノチューブを製造する熱分解

法(CVD法)も考案されている。熱分解法には、基体(Si基体やアルミナ粉末)上に触媒を塗布する方法と、触媒を気相中に浮遊させる方法の2種類の方法が知られている。熱分解法に関しては、下記のような文献がある。

【0004】H.Daiらは、Chem. Phys. Lett. 260 (1996) 471において、微粒子(fumed)アルミナ粉末上にMo化合物微粒子を担持してできた粉末を石英ボードに配置して、1200℃で一酸化炭素ガスを1200sccm流して1時間保持することによって単層チューブを得たことを報告している。

【0005】A.M.Casselらは、J. Phys. Chem. B 103 (1999) 6484において、アルミナ/シリカのハイブリッドサポート材料上にFe/Mo微粒子を担持してできた粉末を石英ボードに配置して、900℃でメタンガスを6000cm<sup>3</sup>/min流して2-45分間保持することによって単層チューブを得たことを報告している。

【0006】J.-F. Colomerらは、Chem. Phys. Lett. 317 (2000) 83において、酸化マグネシウム粉末上にCo、Ni、Feもしくはその混合(Co/Fe)微粒子を担持してできた粉末を石英ボードに配置して、1000℃でメタン/水素混合ガスを75ml/min/300ml/min流して10分間保持することによって単層チューブを得たことを報告している。

【0007】特許第3044280号には、多孔性無機担体と該担体に担持された金属触媒上において、熱分解促進剤の存在下で炭化水素を熱分解することで、合成温度を低温化(400-1000℃)して、カーボンナノチューブ(ただし、単層、多層は限定されていない)を合成できることが開示されている。

【0008】特開平11-11917号公報には、アルミニウムの陽極酸化処理によってできた細孔(直径:5-200nm)の底部に、触媒となるFe、CoおよびNiからなる少なくとも一種の金属を形成して、プラズマCVD法によってカーボンナノチューブ(単層、多層は限定されていない)を合成できることが開示されている。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】レーザ蒸着法およびアーク放電法は、大量合成に不向きであること、アモルファスカーボン等の不純物が多いことなどの課題を有していた。また、レーザ蒸着法で合成される単層カーボンナノチューブの直径は、触媒金属の種類と組み合わせにもよるが、1.2nm程度のものが多かった。

【0010】一方、熱分解法では、合成温度における触媒金属の安定性、および触媒微粒子の構造制御、加熱時の粒径制御が課題であった。すなわち、室温から合成温度への昇温過程で触媒微粒子が凝集してしまい、それを核として成長する単層チューブの合成が妨げられ、多層チューブが合成されていた。

【0011】そこで本発明は、上記の課題を解決することのできる単層カーボンナノチューブの製造方法を提供することを目的とする。この目的は特許請求の範囲にお

ける独立項に記載の特徴の組み合わせにより達成される。また従属項は本発明の更なる有利な具体例を規定する。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、耐熱性の多孔性担体に触媒微粒子を分散担持させた基体上に炭化水素ガスをキャリアガスとともに送り、炭化水素ガスの熱分解を利用して、単層カーボンナノチューブを気相合成することを特徴とする単層カーボンナノチューブの製造方法が提供される。

【0013】これによって、室温、またはプレベークングで多孔性担体の細孔に分散担持された触媒が合成温度においても安定に存在できるため、触媒の直径に応じた細い単層チューブを合成することができる。

【0014】上記の単層カーボンナノチューブの製造方法において、多孔性担体の細孔径は3nm以下であってもよい。また、多孔性担体はゼオライト、シリカ多孔体、または少なくとも1つの細孔を有する酸化中空殻構造体であってもよい。ここで、シリカ多孔体は、たとえば、MCM、FSMなどである。また、酸化中空殻構造体は、たとえば酸化アルミニウムからなる中空殻構造体である。

【0015】上記の単層カーボンナノチューブの製造方法において、ゼオライトは耐熱性を有していてもよい。また、ゼオライトは、SiO<sub>2</sub>およびAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含み、SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のモル比が5以上であってもよい。また、望ましくは、ゼオライトは、SiO<sub>2</sub>およびAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含み、SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のモル比が10以上であってもよい。

【0016】上記の単層カーボンナノチューブの製造方法において、触媒微粒子は、多孔性担体の細孔表面に担持されているか、多孔性担体の細孔内に埋め込まれているかの両方、またはいずれか一方であってもよい。触媒微粒子の多孔性担体の細孔表面への担持、および/または、多孔性担体の細孔内への埋め込みは、触媒微粒子と多孔性担体とを含む溶液を攪拌した後、熱処理することによって行われてもよい。この場合、触媒微粒子と多孔性担体とを含む溶液の攪拌は、超音波振動によって行われてもよい。また、触媒微粒子の多孔性担体の細孔表面への担持、および/または、多孔性担体の細孔内への埋め込みは、触媒微粒子と多孔性担体とを超臨界流体中に含ませた後、熱処理することによって行われてもよい。

【0017】上記の単層カーボンナノチューブの製造方法において、炭化水素ガスの熱分解による単層カーボンナノチューブの合成温度は、800℃以上であってもよい。

【0018】上記の単層カーボンナノチューブの製造方法において、多孔性担体は、触媒微粒子の含有量が0.1-20wt%の範囲内であってもよい。また、望ましくは、

10

20

30

40

50

多孔性担体は、触媒微粒子の含有量が0.2-5wt%の範囲内であってもよい。

【0019】上記の単層カーボンナノチューブの製造方法において、キャリアガスおよび炭化水素ガスの流量は、 $x, y$ で規定される範囲（例えば、反応管の容積が6000mlの場合、キャリアガスの流量が150ml/min、炭化水素ガスの流量が10ml/minのとき、 $x=1/40 \text{ min}^{-1}$ ,  $y=1/600 \text{ min}^{-1}$ ）であり、キャリアガスおよび炭化水素ガスが前記基体上に送られて、熱分解される時間が約30分間であってもよい。また、上記炭化水素ガスはアセチレンであってもよい。

【0020】また、別の発明は、カーボンナノチューブの気相合成に用いられる耐熱性多孔性担体の除去方法であって、前記カーボンナノチューブの気相合成後に、雰囲気圧を1Torr、より望ましくは0.01Torr以下、かつ熱処理温度を1400℃以上、より望ましくは2000℃以上にする。

【0021】これによれば、酸に対して安定な耐熱性多孔性担体を適切に除去することができる。

【0022】【発明の作用および効果】本発明においては、触媒微粒子が多孔性担体の細孔に均一に分散され、しかも高温においても該多孔性担体の細孔に安定に保持されるため、細孔径に準じた直径の単層カーボンを効率的に製造することができる。さらに、本発明の製造方法は、連続運転が可能であるので、カーボンナノチューブを大量に合成することができる。

【0023】このように、本発明により直径の揃った単層カーボンナノチューブを効率的に高純度にて製造することができるため、本発明によって合成された単層カーボンナノチューブは、水素吸蔵材料、Li電池の電極材料、電子放出素子材料、電気二重層キャパシタ材料、SPM (Scanning Probe Microscope) の探針等として好適に利用することが可能である。

#### 【0024】

【発明の実施の形態】【実施形態1】図1は、本発明の実施形態1に係わる単層ナノチューブ (SWNT) 合成装置の概略模式図である。合成装置は、加熱ヒーターと断熱材からなる電気炉1、石英管2、ガス導入・排気系（図示せず）、および触媒/サポート材料を載せるための石英ボート3を備える。さらに図示されていないが、成長温度制御系、真空制御系、ガス流量計などが設置されている。

【0025】この装置を用いたカーボンナノチューブの合成は以下のような手順で行われる。予め作製した触媒/サポート材料粉末を石英ボートに載せ、電気炉1（石英管2）中央に配置する。石英管2を密閉して、排気系より所定の圧力（例えば、約 $10^{-5}$  Torr以上）まで減圧し、その後、所望の雰囲気圧力となるように不活性なガス（Ar、N<sub>2</sub>等）によるガス置換と圧力調整をガス導入流量と排気量制御によって行う。なお、プレベークン

グ、非酸化雰囲気（たとえばAr、H<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>またはそれらの混合ガス等）下で、例えば合成温度以下である600℃に加熱し、30分保持する。引き続き、合成温度への昇温を行い、合成温度に達した時点で、たとえば数分〜数時間キャリアガス（たとえばAr、H<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>またはそれらの混合ガス等）と炭化水素ガスを適当な流量比で流しながら保持することで、カーボンナノチューブを高純度にて合成することができる。

【0026】なお、上記手法で多層カーボンナノチューブが合成可能なことは、K. Mukhopadhyayらが、Chem. Phys. Lett. 303 (1999) 117に記載されている。K. Mukhopadhyayらは、600、700℃での合成例を紹介している。本発明者らは、サポート材料、触媒、合成温度等を鋭意検討し、『単層』カーボンナノチューブを炭化水素ガスの熱分解 (CVD) 法で合成するには、800℃以上の高温が必要なことを突き止め、それに必要な各種成長条件を押さえるに至った。

【0027】上記構成は、単層ナノチューブ合成温度において熱的に安定に存在する多孔性担体を用いて、単層ナノチューブを合成することを特徴としている。これによって、室温、またはプレベークンで多孔性担体の細孔に分散担持された触媒が合成温度においても安定に存在できるため、触媒の直径に応じた細い単層チューブを合成することができる。

【0028】なお、サポート材料としては、細孔径が3nm以下の多孔性担体为好適である。多孔性担体の好適な具体例は、耐熱性のゼオライト、シリカ多孔体 (FSM: Folded Sheets Mesoporous Material)、中空殻構造を有する酸化アルミニウムなどである。これらの多孔性担体を使用することで、これにより、多層チューブや炭素不純物が混入することなく、高純度で単層チューブを合成することが可能となる。

【0029】耐熱性のゼオライトとしては、SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>比が5以上、好適には、10以上のものが使用される。また、用いられるゼオライトが粉末の場合、その平均粒子径は0.1-100μmである。特に5-10μmのものが好適に使用される。

【0030】中空殻構造を有する酸化アルミニウムとしては、特に、エマルジョン燃焼法で得られるような、少なくとも1つの細孔を有する担体为好適に用いられる。

【0031】なお、多孔性担体としては、この他に、従来公知のアルミナ、シリカ、マグネシア、ジルコニア、チタニア、およびそれらのハイブリッド材料を使用することができる。

【0032】また、触媒としては、主に酢酸塩等の錯体である触媒金属化合物が挙げられるが、これに限定されるものではなく、既に公知の金属塩や金属触媒を用いても同様な効果が得られる。また触媒として、Fe、Co等の単元系触媒、Fe/Co、Ni/Co、Mo/Co、Ni/Fe等の二元系触媒、または、Fe/Ni/Coの三元系触媒を用いることができ

る。なお、それぞれの触媒の担持量は、担体に対して、0.1-20wt%が好ましく、より好ましくは、1-10wt%程度である。これより少ないと単層チューブの収率が落ち、またこれ以上だと、多層チューブ及び炭素不純物の生成を催促させる恐れがある。

【0033】触媒は、触媒微粒子の形で、多孔性担体の細孔表面／内部に担持されていることが望ましい。これによって、細孔径に準じた直径の単層チューブを再現性よく、しかも効率的に製造することが可能となる。触媒微粒子を、多孔性担体の細孔表面／内部に担持する方法としては、記触媒微粒子と多孔性担体とを含む溶液を攪拌（溶液の攪拌には、超音波振動を用いてもよい）した後、熱処理する方法がある。具体的には、触媒を、80℃以上で乾燥させた多孔性担体と一緒に純水、または／および有機溶媒に入れて攪拌含浸させ、乾燥させた後に、微細粉末化して触媒に供せられる。ここで述べた方法とは別に、たとえば水晶基板や珪素基板表面に多孔性担体薄膜（たとえばゼオライト薄膜）を直接成膜し、純水、または／および有機溶媒中に触媒を分散させた溶液を、例えばスピナー塗布して、その後、80℃以上で乾燥させた基板を触媒に供することも可能である。

【0034】また、触媒微粒子を、多孔性担体の細孔表面／内部に担持する方法としては、触媒微粒子と多孔性担体とを超臨界流体中に含ませた後、熱処理する方法などがある。超臨界流体は、臨界温度及び臨界圧力を越えた温度、圧力下で、ガスの密度が急激に上昇して気体とも液体ともつかぬ流体状態となっているものを指す。応用例としては、コーヒーやタバコから、カフェイン、ニコチンを除去するなどの超臨界抽出を挙げることができる。また超臨界流体は、液体と同等の溶解能力と、気体に近い高拡散性、低粘性を有する物質であり、さらに表面張力の欠如はミクロンオーダーより小さい微細孔内まで容易に反応前駆体を運搬する役目を果たす。具体的には、金属アセテートなどの金属錯体（反応前駆体）を、二酸化炭素などの超臨界流体中に溶解した。溶解度は温度、圧力、エントレーナー（添加物）により調整可能である。上記超臨界流体としては、例えば、二酸化炭素以外に、メタン、エタン、エチレン、プロパン、ブタン、メタノール、エタノール、アセトンなどがある。またエントレーナーとしては、キシレン、トルエンなどを挙げることが出来る。超臨界二酸化炭素を利用する場合、臨界点（臨界温度：31.0℃、臨界圧力：72.9気圧）以上の条件、例えば、35-300℃、75-350気圧にて、上記金属錯体を孔の中に浸透させる。その後、常温常圧に戻して、超臨界流体をガス化して除去したのち、真空中、あるいは、Ar、N<sub>2</sub>などの非酸化雰囲気中において100-600℃程度の温度で熱処理を行うことで、金属触媒が多孔体に担持することができる。

【0035】合成に用いる炭化水素ガスの好適な例は、アセチレンである。アセチレンを用いることで、高純度

で単層チューブを合成することが可能となる。なお、炭化水素ガスとしては、この他、公知のメタン、エチレン、一酸化炭素、ベンゼンなどを使用することができる。

【0036】以上説明した、本発明の単層カーボンナノチューブの製造方法を用いると、直径が比較的細い（1.2nm以下）カーボンナノチューブを得ることができる。得られたカーボンナノチューブは、直径が小さいことから、電子放出素子のエミッタ材料等として好適に使用できる。

【0037】以下に実施形態2～6として、より具体的な作成手順と得られたカーボンナノチューブの特性について説明する。

【0038】【実施形態2】耐熱性Y型ゼオライト粉末（東ソー製；HSZ-390HUA、SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>モル比：200）に、触媒金属化合物（Iron(II) Acetate、Cobalt(II) Acetate Tetrahydrate）を用いて、Fe/Co触媒をゼオライト細孔に担持した。触媒の含有量は、それぞれ2.5wt%で実施した。その後、石英ボートに触媒粉末を配置し、プレベークを600℃、30分、Ar雰囲気1気圧（Ar流量：120ml/min）にて行った。その後、合成温度3水準（800℃、850℃、900℃）にて昇温し、Ar/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>雰囲気1気圧（Ar/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>流量：150ml/min/10ml/min）で30分熱処理を行った。熱処理後、合成物を透過電子顕微鏡（TEM）で観察したところ、全ての合成温度条件で、単層チューブのバンドル（束）が観察された。一例として900℃での合成の結果を図2に示す。それらが単層チューブのバンドルであることを明確に示す写真を図3に示した。写真には、バンドルの断面構造が明確に現れている。なお、合成温度が上がると、単層チューブの収率が増加した。こうして得られたカーボンナノチューブの水素吸蔵特性を評価した結果、5-10wt%の水素吸蔵能力を有することが判明した。

【0039】【実施形態3】耐熱性Y型ゼオライト粉末（東ソー製；HSZ-390HUA、SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>モル比：200）に、触媒金属化合物（Iron(II) Acetate、Cobalt(II) Acetate Tetrahydrate）を用いて、Fe/Co触媒をゼオライト細孔に担持した。触媒の含有量は、それぞれ0.5wt%で実施した。その後、石英ボートに触媒粉末を配置し、プレベークを600℃、30分、Ar雰囲気1気圧（Ar流量：120ml/min）にて行った。その後、合成温度3水準（800℃、850℃、900℃）にて昇温し、Ar/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>雰囲気1気圧（Ar/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>流量：150ml/min/10ml/min）で30分熱処理を行った。熱処理後、合成物を透過電子顕微鏡（TEM）で観察したところ、全ての合成温度条件で、単層チューブのバンドル（束）が観察された。一例として900℃での合成の結果を図4に示す。単層チューブのバンドルのみが生成し、多層チューブはほとんど観察されなかった。

【0040】なお、触媒の含有量を下げることで単層・

10

20

30

40

50

多層両チューブを合わせた収率は下がるが、そのうち単層チューブが得られる収率は増加した。図5は、触媒の含有量に対する単層チューブの収率依存性を示すグラフである。触媒の含有量は0.1-20wt%の範囲が好ましく、特に、触媒の含有量は0.2-5wt%の範囲がより好ましい。触媒の含有量が0.2-5wt%の範囲のとき、単層チューブの収率がより高くなった。こうして得られたカーボンナノチューブの水素吸蔵特性を評価した結果、5-10wt%の水素吸蔵能を有することが判明した。

【0041】【実施形態4】耐熱性Y型ゼオライト粉末（東ソー製；HSZ-390HUA、SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>モル比：200）に、触媒金属化合物（Iron(II) Acetate、Cobalt(II) Acetate Tetrahydrate）を用いて、Fe/Co触媒をゼオライト細孔に担持した。触媒の含有量は、それぞれ0.5wt%で実施した。その後、石英ボートに触媒粉末を配置し、プレベークを600℃、30分、Ar雰囲気1気圧（Ar流量：120ml/min）にて行った。その後、合成温度2水準（600℃、900℃）にて昇温し、Ar/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>雰囲気1気圧（Ar/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>流量：150ml/min/10ml/min）で熱処理時間（10分、30分、60分）を変えて収率を計測した。

【0042】図6は、熱処理時間（合成時間）と収率（ゼオライト粉末（触媒を含む）の仕込み重量に対する合成物重量（前記合成物重量を除く）の重量比）の関係（合成温度600℃、900℃）を示すグラフである。また、図7は、熱処理時間（合成時間）と相対収量（各合成時間における収量を合成時間60分における収量を基準として数値化）の関係（合成温度600℃、900℃）を示すグラフである。このように、たとえば、合成温度900℃では、合成時間30分で相対収量は95%以上であり、合成時間が約30分で合成がほぼ完了していることがわかる。

【0043】【実施形態5】FSM粉末（発明者により作製：細孔径2-3nm）にFe/Co触媒を担持した。触媒の含有量は、それぞれ2.5wt%で実施した。その後、石英ボートに触媒粉末を配置し、プレベークを600℃、30分、Ar雰囲気1気圧（ArまたはN<sub>2</sub>流量：120ml/min）にて行った。その後、合成温度3水準（800℃、850℃、900℃）に昇温し、Ar/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>雰囲気1気圧（Ar/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>流量：150ml/min/10ml/min）で30分熱処理を行った。熱処理後、合成物を透過電子顕微鏡（TEM）で観察したところ、全ての合成温度条件で、単層チューブのバンドル（束）が観察された。一例として900℃での合成の結果を図8に示す。こうして得られたカーボンナノチューブの水素吸蔵特性を評価した結果、5-10wt%の水素吸蔵能を有することが判明した。

【0044】【実施形態6】中空殻構造酸化アルミニウム粉末（発明者により作製：細孔径2-3nm）にFe/Co触媒を担持した。触媒の含有量は、それぞれ2.5wt%で実施した。その後、石英ボートに触媒粉末を配置し、プレベークを600℃、30分、Ar雰囲気1気圧（ArまたはN<sub>2</sub>流量：120ml/min）にて行った。その後、合成温度3水準（8

00℃、850℃、900℃）にて昇温して、30分、Ar/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>雰囲気1気圧（Ar/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>流量：150ml/min/10ml/min）で熱処理を行った。熱処理後、合成物を透過電子顕微鏡（TEM）で観察したところ、全ての合成温度条件で、単層チューブのバンドル（束）が観察された。こうして得られたカーボンナノチューブの水素吸蔵特性を評価した結果、5-10wt%の水素吸蔵能を有することが判明した。

【0045】以上、本発明の単層カーボンナノチューブの製造方法に従ってカーボンナノチューブを作成した例を説明した。次に、本発明の効果を検証するための比較例を示す。

【0046】【比較例1】耐熱性Y型ゼオライト粉末（東ソー製；HSZ-390HUA）に、触媒金属化合物（Iron(II) Acetate、Cobalt(II) Acetate Tetrahydrate）を用いて、Fe/Co触媒を該ゼオライト細孔に担持した。触媒の含有量は、それぞれ20wt%で実施した。その後、石英ボートに触媒粉末を配置し、プレベークを600℃、30分、Ar雰囲気1気圧（Ar流量：120ml/min）にて行った。その後、合成温度3水準（800℃、850℃、900℃）にて昇温して、30分、Ar/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>雰囲気1気圧（Ar/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>流量：150ml/min/10ml/min）で熱処理を行なった。熱処理後、合成物を透過電子顕微鏡（TEM）で観察したところ、全ての合成温度条件で、主に多層チューブのバンドルが観察された。一例として、900℃での合成の結果を図9に示した。この写真から多層チューブが生成している様子がわかる。別視野の観察から僅かであるが単層チューブも観察された。含有量を上げることで単層・多層両チューブを合わせた収率は上がるが、そのうち単層チューブが得られる収率は減少した。単層チューブの収率依存性は同様に図6に示したとおりである。

【0047】【比較例2】多孔性担体としてY型ゼオライト粉末（東ソー製；HSZ-320NAA）を用い、Y型ゼオライト粉末にFe/Co触媒を担持した。その後、石英ボートに触媒粉末を配置し、プレベークを600℃、30分、Ar雰囲気1気圧（ArまたはN<sub>2</sub>流量：120ml/min）にて行った。その後、合成温度3水準：600℃、700℃、900℃に昇温して、30分、Ar/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>雰囲気1気圧（Ar/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>流量：100ml/min/15ml/min）で熱処理を行った。熱処理後、合成物を透過電子顕微鏡（TEM）で観察したところ、全ての合成温度条件で、多層チューブが観察された。一例として700℃での合成の結果を図10に示す。この場合、900℃でも単層カーボンナノチューブは確認されなかった。なお、多層チューブの収率、結晶性は、温度が低いほど良い傾向を示した。このように、単層カーボンナノチューブを得るためには、本発明の構成要件である耐熱性の高い多孔性担体を用いることが重要であることが明らかである。

【0048】次に、カーボンナノチューブ合成に用いた耐熱性ゼオライトの除去を可能とする実施形態を説明する。

10

20

30

40

50



【0049】【実施形態7】耐熱性多孔性担体として耐熱性ゼオライトを用いた場合には、単層チューブ合成または多層チューブ合成いずれのケースであっても、合成後の耐熱性ゼオライト粉末は、雰囲気圧0.01Torr、2000℃で熱処理することにより除去された。図11は、熱処理による耐熱性ゼオライトの除去を行った後のカーボンナノチューブの透過型電子顕微鏡（TEM）像である。カーボンナノチューブだけが撮像され、耐熱性ゼオライトが除去されていることが分かる。耐熱性ゼオライト粉末は、酸に対して安定であり、酸による除去は困難であるが、上記熱処理により除去が可能である。

【0050】

【発明の効果】上記説明から明らかなように、本発明によれば、単層カーボンを効率的に製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の実施形態1に係わる単層ナノチューブ（SWNT）合成装置の概略模式図である。

【図2】 本発明の実施形態2の製造方法によって合成された単層カーボンナノチューブのバンドル（束）の透過型電子顕微鏡（TEM）像を示す図である。

【図3】 本発明の実施形態2の製造方法によって合成された単層カーボンナノチューブの透過型電子顕微鏡（TEM）像を示す図である。

\*

\*【図4】 本発明の実施形態3の製造方法によって合成された単層カーボンナノチューブの透過型電子顕微鏡（TEM）像を示す図である。

【図5】 触媒の含有量に対する単層チューブの収率依存性を示すグラフである。

【図6】 熱処理時間と収率の関係（合成温度600℃、900℃）を示すグラフである。

【図7】 熱処理時間と相対収量の関係（合成温度600℃、900℃）を示すグラフである。

【図8】 本発明の実施形態5の製造方法によって合成された単層カーボンナノチューブの透過型電子顕微鏡（TEM）像を示す図である。

【図9】 比較例1の製造方法によって合成されたカーボンナノチューブの透過型電子顕微鏡（TEM）像を示す図である。

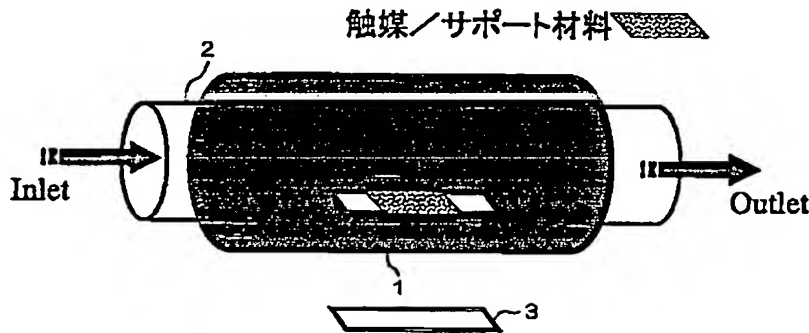
【図10】 比較例2の製造方法によって合成されたカーボンナノチューブの透過型電子顕微鏡（TEM）像を示す図である。

【図11】 熱処理による耐熱性ゼオライトの除去を行った後のカーボンナノチューブの透過型電子顕微鏡（TEM）像である。

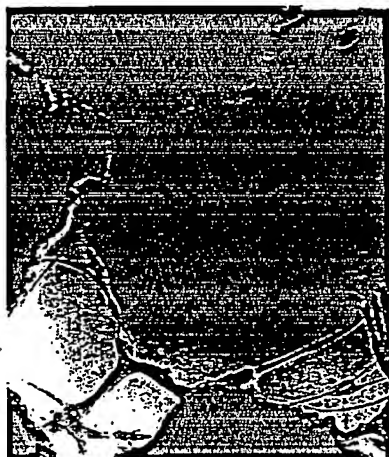
【符号の説明】

1 電気炉、2 石英管、3 石英ポート。

【図1】



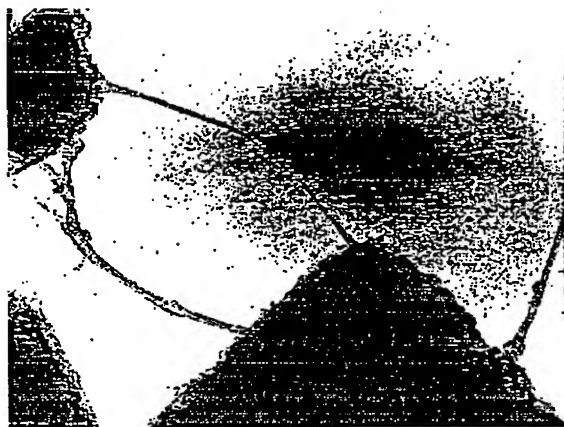
【図2】



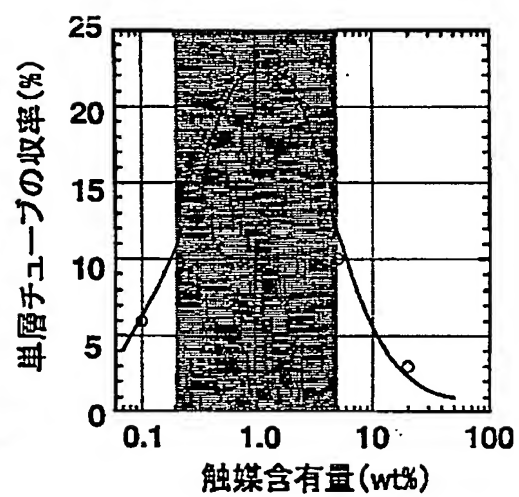
【図3】



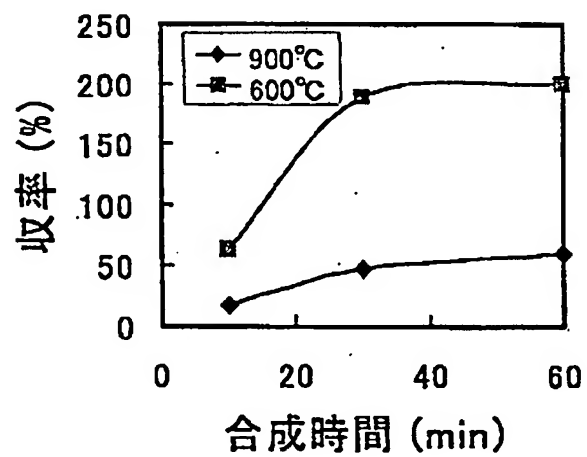
【図4】



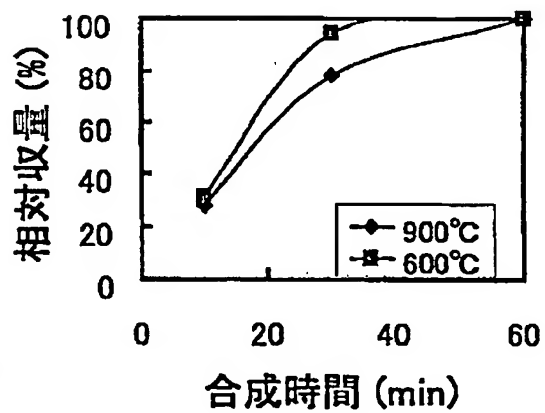
【図5】



【図6】



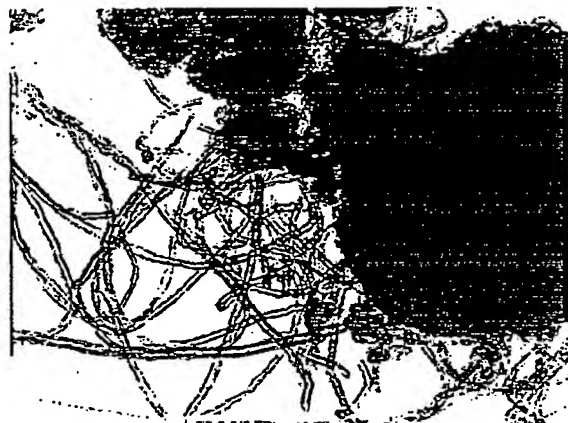
【図7】



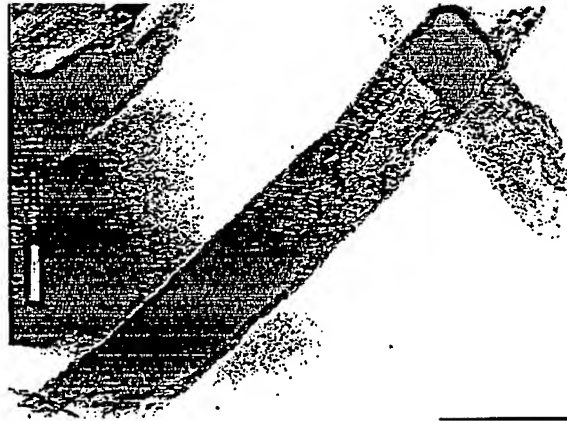
【図8】



【図9】



【図10】



【図11】



フロントページの続き

(72)発明者 篠原 久典  
愛知県名古屋市天白区植田本町3丁目917

(72)発明者 川窪 智壽  
愛知県名古屋市昭和区川名本町2-9-2  
メゾン・ド・ソヌール207号  
Fターム(参考) 4G046 CA02 CB03 CC06 CC08

## **Featured Front Line of Preparation and Application of Nano Carbon Material**

### **Synthesis of high-purity Carbon Nanotubes using Zeolite CCVD**

#### **<Introduction>**

A carbon nanotube is prepared through arch discharge, laser vaporation, chemical vapor deposition (CVD), or the like. We had developed a CVD which is suitable for mass production of carbon nanotubes because during the synthesis process, relatively less carbon impurities, such as an amorphous carbon, are formed and the scale of the carbon nanotube can be easily increased. The CVD synthesis of carbon nanotubes using micropores at the surface of zeolite will be introduced herein.

#### **<Catalyst Chemical Vapor Deposition (CCVD)>**

A catalyst-supported chemical vapor deposition (CCVD) is a synthesis method in which a hydrocarbon-based gas which acts as a carbon source is provided to a transition metal or alloy thereof acting as a catalyst which is maintained at a proper temperature, such as 1000°C or lower. According to a conventional thermal CVD method, a catalyst metal aggregates during processes, for example, during a temperature-increase process to a synthesis temperature, and thus, the synthesized tube has non-uniformed diameters or crystallinity.

We found that production of a carbon nanotube could be controlled by immersing a metal catalyst in surface micropores of a microporous material. In addition, we also found that during the immersing of a metal catalyst, the kind or size

of a catalyst, a synthesis temperature, and the kind or flow of a used gas determine the kind of a carbon nanotube to be synthesized (MWNT, DWNT, SWNT), or the yield and diameter of the carbon nanotube.

The required device is very simple so that any one can do this experiment using a commercial tube furnace. For reference, a schematic structure of the device we use is illustrated in FIG. 1. In the experiment, an acetic acid salt, such as iron acetate or cobalt acetate, and zeolite acting as a porous material are dissolved in a solvent, such as alcohol or water, and then dried in an oven. The resultant powder mixture is loaded onto a quartz boat, the boat is moved to the center of a reactor, and then the synthesis is started under desired conditions.

#### <Synthesis of High Purity Carbon Nanotube>

##### Multi-walled Carbon Nanotubes (MWNTs) and Two-walled Carbon Nanotubes (DWNTs)

Hernadi et al. first carried out a CVD synthesis in which a porous material is used as a template to support a metal catalyst, and we, based on the CVD synthesis, has developed a unique device and performed this experiment using zeolite as a template for a metal medium under various growth conditions. As a result, we succeed to synthesize high-purity MWNTs (FIG. 2). In addition, we found proper medium, kind of a porous material (Fe-Co, HSZ-320NAA (tosoh)), and synthesis temperature (1000°C or less), so that MWNTs having relatively uniform diameters of 10 nm to 30 nm could be obtained. Furthermore, DWNTs having diameters of 1.5 – 2

nm having high quality were obtained by using a heat-resisting zeolite.

#### Single-walled Carbon Nanotubes (SWNTs)

A method of synthesizing SWNTs according to CCVD is similar to that of MWNTs. However, when SWNTs are synthesized, it is important to maintain the size of a metal catalyst acting as a growth seed of SWNTs to a few or less nanometers. The maintaining of the size of a metal catalyst to a few or less nanometers is an important factor for the growth. Accordingly, we focused on stability of a porous material at high temperature and the diameter of micropores of the surface of the porous material. A porous material most suitable for the synthesis of SWNTs we found was a Y type high silica zeolite(HSZ-390HUA(tosoh)). The synthesis results are shown in FIG. 3. Referring to FIG. 3, the bundle diameter was about 8.3 nm and thus it is assumed that there are 30 or more of single-layered carbon nanotubes. In addition, there were many bundles, which indicates the synthesized SWNTs has high purity.

In addition, when alcohols are used with the reaction gas, purity of SWNTs can be increased.

FIG. 4 shows the analysis results of Raman scattering spectroscopy of a synthesis medium including a bundle of SWNTs. The spectrum of low wave numbers is called as a radial breathing mode (RBM) SWNTs at a vibration mode corresponding to the diameter of SWNTs (vibration mode in the direction of the central axis of the tube). As the vibration number is inversely proportionally to the diameter, it can be assumed that the diameter of formed SWNTs decrease as the synthesis

temperature decrease. Such a result is the same as when SWNTs synthesized using a laser ablation method is used.

As a result, it is apparent that since the diameter of synthesized a few SWNTs is equal to the diameter of the porous material, the diameter of SWNTs is controlled by adjusting the micropore diameter of the porous material. That is, the surface micropore of the porous material supporting the metal catalyst acts as a growth point when SWNTs are formed.

#### <Conclusion>

It is apparent that according to the CCVD, high-purity multi-walled and single-walled carbon nanotubes are synthesized with excellent controllability. When a carbon nanotube is used as an electrode device and as a high-functional material due to chemical surface modification, SWNT must have factors of ① high-purity synthesis, ② single diameter control, and ③ chirality (spiral structure). When these factors are obtained, properties and electrical properties of SWNTs can be highly reliably evaluated, and at the same time, SWNTs can be commercially used.